

На правах рукописи

ШАМИЛОВ Радик Рашитович

**ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛОВ**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань - 2010

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук
Низамов И.С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Гуревич П.А.

кандидат химических наук
Бердник И.В.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров

Защита состоится 18 ноября 2010 г. в 14³⁰ ч на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук в ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Электронный вариант автореферата размещен на сайте ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» www.ksu.ru

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научная часть.

Автореферат разослан «___» октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук, доцент

Казымова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее десятилетие все большее значение приобретают гиперразветвленные олигомеры и полимеры в качестве нового типа наноразмерных материалов. В ряду этих макромолекул найдены вещества обладающие свойствами наноконтейнеров, в полости которых могут включаться гостевые молекулы, такие как фармакологические препараты, катализаторы, хромофоры. Гиперразветвленные полимеры широко применяются в качестве добавок в термопластические и термореактивные смолы, как реологические модификаторы в термопластмассы, связующие смолы для красок, модификаторов эпоксидных смол. Наибольшее распространение получили гиперразветвленные алифатические олигомеры торговой марки Болторн, которые представляют собой алифатические полиэфирополиолы, получаемые конденсацией пентаэритрита с этиленгликолем и 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислотой. Химическую модификацию полиэфирополиолов Болторн ранее проводили этерификацией по гидроксильным группам карбоновыми кислотами и их хлорангидридами, эпихлоргидрином и другими кислородсодержащими органическими соединениями, что приводило к изменению их физико-химических свойств. До наших работ полиэфирополиолы Болторн не были модифицированы фосфорорганическими соединениями. Между тем на основе фосфорилированных производных полиэфирополиолов Болторн могут быть получены новые олигомеры и полимеры, перспективные в качестве присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии, антиоксидантов, реологических добавок в полимеры, экстрагентов, комплексонов, пестицидов, что составляет актуальную проблему.

Целью работы является синтез фосфорилированных производных высокомолекулярных алифатических полиэфиров и изучение их биологической, антиоксидантной и антикоррозионной активности, а также в качестве регуляторов реологических свойств полимеров.

Научная новизна работы. Впервые изучены реакции высокомолекулярных полиэфирополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 с органическими производными трех- и четырехкоординированного фосфора, в результате которых синтезированы новые фосфорилированные производные полиэфиров. Реакции полиэфирополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами приводят к образованию О-полиэфиро(Болторн-Н20, Н30 и Н40)арилдитиофосфоновых кислот, которые превращены в соответствующие аммониевые соли. 2-(N,N-Диэтиламидо)-1,3,2-диоксафосфоринан и 2-(N,N-диэтиламидо)-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан реагируют с полиэфирополиолами Болторн-Н20, Н30 и Н40 с разрывом связи Р-N, выделением диэтиламина и образованием фосфоринановых производных полиэфиров с фрагментами С-О-Р^(III). Эти соединения способны присоединять серу с повышением координационного числа атома фосфора до четырех и образованием соответствующих тионофосфатов. Ряд циклических фосфитных производных полиэфиров Болторн расширен путем вовлечения пирокатехинхлорфосфита в реакции с полиэфирополиолами Болторн-Н20, Н30 и Н40 в присутствии основания в мягких условиях с образованием 2-(О-1,3,2-диоксапирокатехинфосфоринано)-

полиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40. Реакции полиэфирополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 с хлорфосфатами ускоряются под действием ультразвукового облучения, который впервые применен в химии высокомолекулярных полиэфирополиолов Болторн. Этот способ повышения реакционной способности позволил снизить температуру, сократить время реакции и увеличить выход фосфатополиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40. Впервые проведено присоединение О,О-диалкилдитиофосфорных кислот по двойным связям С=С метакрилатных и акрилатных производных полиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40 с образованием новых дитиофосфатов с фрагментом С-S-P(S)O₂.

Практическая значимость работы. Анализ компьютерных прогнозов биологической активности по программе PASS, предшествовавший экспериментальным исследованиям, показал, что фосфорилированные полиэфиры Болторн могут проявлять потенциальную противоопухолевую активность и ингибировать действие ряда ферментов. Экспериментальными исследованиями установлено, что (О,О-диалкилфосфато)полиэфиры Болторн Н20, Н30 и Н40 мутагенной активностью не обладают и являются генетически безопасными. Фосфорилированные производные полиэфиров Болторн-Н20 и Н40 обладают бактериостатической активностью в отношении золотистого стафилококка.

Установлена высокая термическая стабильность фосфорилированных полиэфиров Болторн, что открывает перспективы для использования их в качестве реологических добавок в полимеры. Добавки фосфорилированных полиэфиров Болторн Н20, Н30 и Н40 повышают плотность и твердость пенополиуретанов и ускоряют их пенообразование.

О-Полиэфиро(Болторн-Н20, Н30 и Н40)арилдитиофосфоновые кислоты обладают высокой антиоксидантной емкостью, что может иметь значение при создании антиокислительных присадок к смазочным маслам. Тиофосфорилированные полиэфиры Болторн-Н20, Н30 и Н40 проявили высокую антикоррозионную активность в отношении мягкой стали. Они позволяют получать защитный эффект при ингибировании углекислотной коррозии железа при низких концентрациях препаратов (2.5-10 мг/л) по сравнению с концентрациями 20-40 мг/л товарного ингибитора Корексит 1001.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на итоговой научной конференции ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (2010 г.); VII-ой, VIII-ой и IX-ой научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского университета "Материалы и технологии XXI века" (2007 г., 2008 г., 2009 г.); XVIII-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007 г.); международной конференции по металлоорганической и координационной химии (г. Н. Новгород, 2008 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Современная химия: интеграция науки, образования и экологии» (г. Казань, 2009 г.); XV-ой и 18-ой международных конференциях по химии соединений фосфора (г. С.-Петербург, 2008 г.; г. Вроцлав, Польша, 2010 г.).

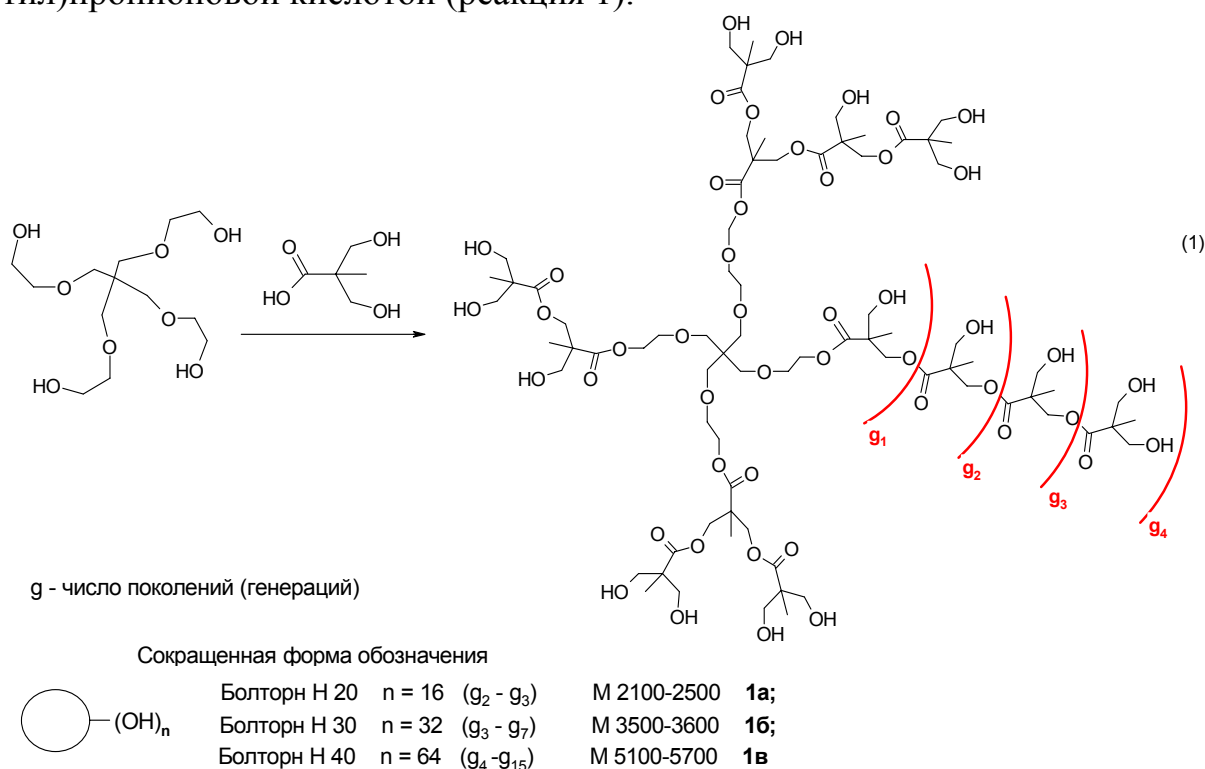
Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 13 публикациях, в том числе в 5 статьях, заявке на патент и тезисах 7 докладов на международных и Всероссийских конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, списка литературы и приложения; включает 7 таблиц, 53 рисунков и библиографию из 177 литературных ссылок. В первой главе приведен литературный обзор, посвященный классификации, методам синтеза, структуре, физическим, реологическим и химическим свойствам, спектральным данным и областям практического применения гиперразветвленных полимеров. Во второй главе обсуждаются результаты исследования автора. В третьей главе приводится описание экспериментов. В приложении содержатся рисунки спектров полученных продуктов.

Диссертационная работа поддержана грантом совместной программы CRDF (REC-007) и Российского Министерства Образования "Фундаментальные исследования и высшее образование". Автор приносит благодарность научному руководителю доктору химических наук Низамову И.С. за помощь в работе, докторам химических наук профессорам Черкасову Р.А. и Кутыреву Г.А., принимавшим участие в обсуждении отдельных результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

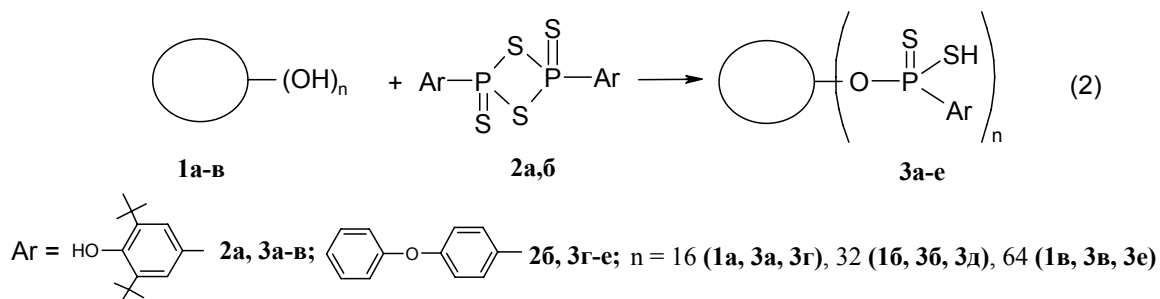
Среди гиперразветвленных олигомеров наибольшее распространение получили алифатические полиэфиropолиолы торговой марки Болторн. Их синтезируют конденсацией пентаэритрита с этиленгликолем и 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислотой (реакция 1).



В полиэфиropoлиолах Болторн марки Н20 **1a** содержится в среднем 16, Болторн Н30 **1б** – 32, Болторн Н40 **1в** – до 64 гидроксильных групп, обозначенных как n. В Болторне Н20 **1a** число поколений (g) может быть от 2 до 3 (g₂, g₃), в Болторне Н30 **1б** от 3 до 7 (g₃-g₇). Полиэфирополиолы Болторн Н40 **1в** содержат макромолекулы, число поколений в которых лежит в пределах от 4 (дендримерная форма) до 15 (линейная форма). Химическая модификация полиэфиropoлиолов Болторн может быть проведена по НО-группам. Анализ литературных данных показывает, что фосфорилированные производные полиэфиropoлиолов Болторн до нашей работы получены не были. С целью синтеза фосфорилированных производных полиэфиropoлиолов Болторн, перспективных в качестве ингибиторов коррозии и антиоксидантов, биологически активных веществ, реологических добавок в полимеры и т.п., нами выбраны доступные арильные гомологи реагента Лоуссона, амидофосфиты и хлорангидриды кислот трехвалентного и четырехкоординированного атома фосфора, содержащие реакционноспособные связи P-S, P-N и P-Cl.

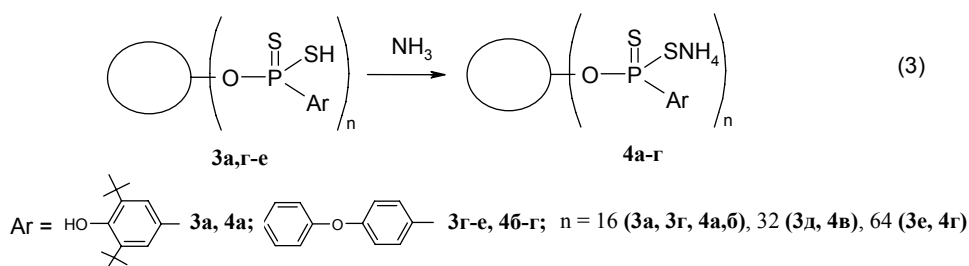
1. Тиофосфорилирование полиэфиropoлиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами

Нами впервые установлено, что реакция полиэфиropoлиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 **1a-в** с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами **2a,б** в среде безводных бензола и хлороформа при 60 °С в течение 2 ч приводит к образованию твердых О-полиэфиро(Болторн-Н20, Н30 и Н40)арилдитиофосфоновых кислот **3a-e** (реакция 2).



Продукты **3a-e** получены в виде твердых веществ с выходами до 95 % и очищены переосаждением (ацетон/гептан). Вещества **3a,в,е** имеют четкие температуры плавления (**3a** 95-97 °С и **3в** 98-100 °С, **3е** 75-77 °С). Структура продуктов **3a-e** установлена методами ИК, ЯМР ³¹P, ¹H и ¹³C спектроскопии, а чистота – элементным анализом. В спектрах ЯМР ³¹P в растворе C₆H₆/CHCl₃ (1:1) кислоты **3a** имеются два синглетных сигнала при δ_p 88.8 и 89.2 м.д., а кислоты **3в** - при δ_p 88.7 и 89.1 м.д. в соотношении 1:1 по интегральной интенсивности. Эти химические сдвиги находятся в области, характерной для дитиофосфоновых кислот. В ИК спектре кислот **3a-e** валентные колебания группы O=C-O проявляются в виде сильных полос поглощения при ν 1735-1741 см⁻¹, связи (P)O-C - при ν 1028 см⁻¹, связи S-H – при ν 2416 и 2347 см⁻¹, связи P=S – при 675 см⁻¹ и связи P-S – при 528 см⁻¹.

Арилдитиофосфоновые кислоты полиэфиров Болторн **3а,г-е** превращены в соответствующие аммониевые соли **4а-г** (реакция 3). Соли **4а-г** образуются в виде твердых веществ с выходами 81-95 %. Продукты **4а** и **4г** имеют четкие температуры плавления (**4а** 148-149 °С, **4г** 92-93 °С).

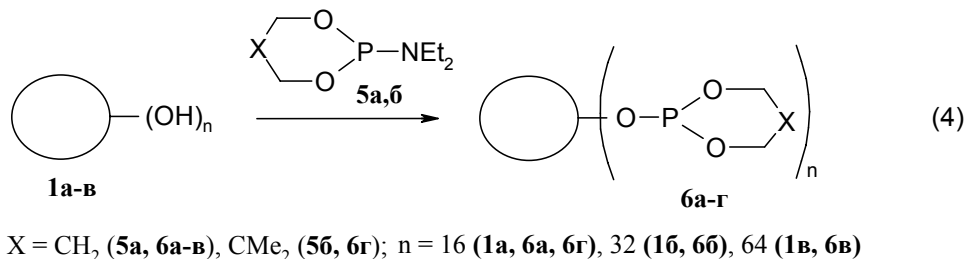


В спектре ЯМР ^{31}P соли **4а** в растворе бензол/хлороформ 1:1 имеется синглетный сигнал при δ_r 108.8 м.д., что характерно для солей дитиокислот четырехкоординированного атома фосфора. Таким образом, 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды служат эффективными тиофосфорилирующими агентами полиэфиополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40. Эти реакции включают внедрение мономерных фрагментов 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов по связям Н-О полиолов.

2. Фосфорилирование полиэфиополиолов

Болторн-Н20, Н30 и Н40 циклическими амидофосфитами

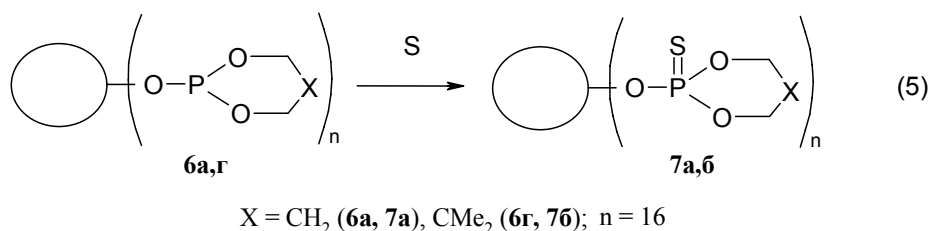
В качестве фосфорилирующих агентов со связью Р-Н нами использованы циклические амидофосфиты в реакциях с полиэфиополиолами Болторн. Впервые установлено, что полиэфиополиолы Болторн-Н20, Н30 и Н40 **1а-в** реагируют с 2-(N,N-диэтиламидо)-1,3,2-диоксафосфоринаном **5а** и 2-(N,N-диэтиламидо)-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринаном **5б** при нагревании от 70 до 180 °С с выделением диэтиламина и образованием 2-(О-1,3,2-диоксафосфоринано)полиэфиров Болторн-Н20 **6а**, Н30 **6б** и Н40 **6в** и 2-(О-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринано)полиэфиров Болторн-Н20 **6г** с выходами 63-88 % (реакция 4).



Продукты **6а-г** образуются в виде бесцветных вязких масел с выходами 63-88 % и очищены переосаждением в системе ацетон/гептан. Химические сдвиги ядер атомов фосфора соединений **6а-г** находятся при δ_r 121-130 м.д., т.е. в области, характерной для фосфитов, что отличается от сигналов исходных амидофосфитов (δ_r 145 м.д.).

2-(О-1,3,2-Диоксафосфоринано)полиэфиры Болторн-Н20 **6а** и 2-(О-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринано)полиэфиры Болторн-Н20 **6г** присоединяют

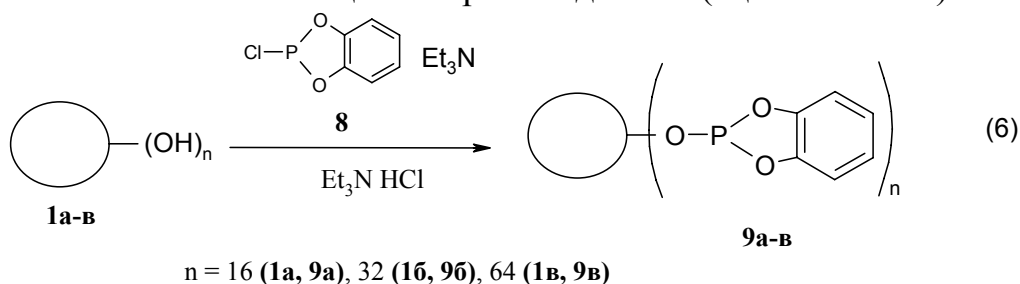
серу при 140 °С (2-5 ч) и образованием соответствующих тионофосфатов **7а,б** с выходами 74-81 % (реакция 5). Продукты **7а,б** очищены переосаждением (ацетон/гептан).



В спектрах ЯМР ^{31}P *n*-ксилоле полиэфиров **7а** и **7б** имеются синглетные сигналы при δ_{P} 62.0 и 60.8 м.д., соответственно, что соответствует химическим сдвигам тионофосфатов. В ИК спектрах тионофосфатов **7а,б** валентные колебания связей $\text{P}=\text{S}$ проявляются в виде средней по интенсивности полосы поглощения при ν 671-672 см^{-1} . Таким образом, 1,3,2-диоксафосфоринановые производные полиэфиров Болторн, содержащие трехкоординированный атом фосфора, способны присоединять серу с повышением координационного числа атома фосфора до четырех.

3. Фосфорилирование полиэфиropолиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 пирокатехинхлорфосфитом и диалкилхлорфосфатами

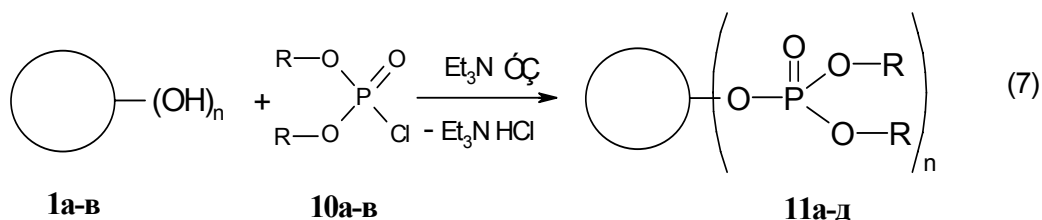
Среди хлорангидридов кислот трехвалентного атома фосфора одним из наиболее перспективных с точки зрения создания потенциально практически полезных веществ является пирокатехинхлорфосфит. Установлено, что реакция полиэфиropолиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 **1а-в** с пирокатехинхлорфосфитом **8** в присутствии триэтиламина при 20 °С в среде бензол/хлороформ гладко приводит к образованию 2-(О-1,3,2-диоксапирокатехинфосфоринано)полиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40 **9а-в** (реакция 6). Продукты **9а-в** образуются с выходами до 64 %. Они были очищены переосаждением (ацетон/гептан).



Спектры ЯМР ^{31}P полиэфиров **9а-в** в растворах $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHCl}_3$ (1:1) содержат по одному синглетному сигналу при δ_{P} 127-128 м.д., что существенно отличается от химического сдвига исходного пирокатехинхлорфосфита **8** (δ_{P} 170 м.д.). Таким образом, хлорангидриды кислот трехвалентного фосфора гладко фосфорилируют полиэфиropолиолы Болторн-Н20, Н30 и Н40.

В отличие от хлорфосфитов в отсутствие инициаторов хлорфосфаты реагируют с полиэфиropолами Болторн неоднозначно. Так, при проведении реакций полиэфиropолиолов Болторн-Н30 **1б** с ди-*изо*-пропилхлорфосфатом **10а** или

ди-*изо*-бутилхлорфосфатом **10б** в присутствии триэтиламина в молярном соотношении 1:32:32 в ацетоне при продолжительном перемешивании продукты замещения с фрагментом O=P-O-C образуются в незначительных количествах. В этих условиях основными продуктами являются соответствующие тетраалкилпирофосфаты (δ_p 15 м.д.), не содержащие полиэфирные фрагменты. Мы ожидали, что эти реакции можно направить в сторону образования продуктов с фрагментом O=P-O-C путем подбора инициаторов этих превращений. В связи с этим нами впервые использовано ультразвуковое облучение (частота 22 кГц, мощность 400 Вт) в реакции диалкилхлорфосфатов **10а-в** с полиэфирополиолами Болторн-Н20 и Н40 **1а,в** в среде ацетона при 50 °С в течение 1 ч с образованием О,О-диалкилфосфатополиэфиров Болторн-Н20 и Н40 **11а-в** и **11г,д** с выходами до 80 % (реакция 7).



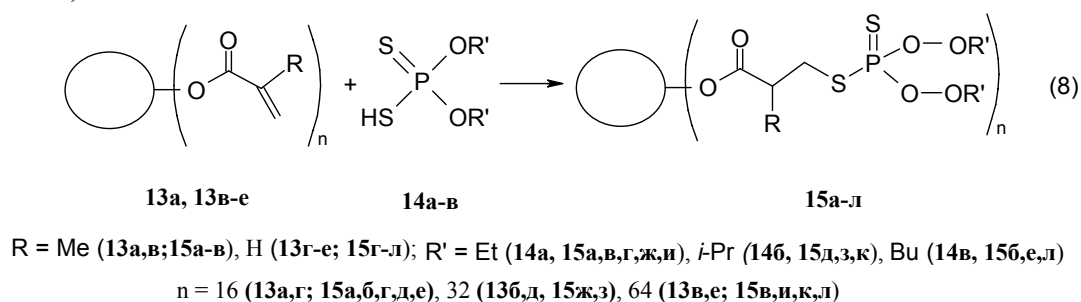
R = *i*-Pr (**10а**, **11а**, **11г**), *i*-Bu (**10б**, **11б**, **11д**), *i*-Am (**10в**, **11в**); n = 16 (**1а**, **11а**, **11б**, **11в**), 64 (**1в**, **11г**, **11д**)

Продукты **11а-д** очищены переосаждением (ацетон/гептан). В спектрах ЯМР ^{31}P в ацетоне О,О-диалкилфосфатополиэфиров Болторн **11а-д** имеются синглетные сигналы в области от δ_p -0,8 м.д. до δ_p -3,1 м.д., что отличается от химических сдвига атомов фосфора исходных диалкилхлорфосфатов **10а-в** (δ_p 0,7-3,6 м.д.), расположенных в области положительных значений химических сдвигов δ_p . В ИК спектрах соединений **11а-д** присутствуют сильные полосы поглощения связи P=O при ν 1240-1257 см^{-1} . Таким образом, применение ультразвукового облучения, позволило снизить температуру, сократить время реакции и увеличить выход образующихся фосфатополиэфиров Болторн.

4. Тиофосфорилирование дитиофосфорными кислотами метакрилатных и акрилатных производных полиэфирополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40

С целью увеличения синтетического потенциала реакций фосфорилирования полиэфирополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 **1а-в** мы предварительно функционализировали их хлорангидридами метакриловой кислоты **12а** и акриловой кислоты **12б** в присутствии триэтиламина и гидрохинона в соответствии с литературными данными (Wan Q., Schricker S.R., Culbertson B.M. // J. Macromolec. Sci. A: Pure Appl. Chem. 2000. V. 37. P. 1301). Нами усовершенствован метод синтеза [1-метил(винил)карбокси]полиэфиров Болторн-Н20 и Н40 **13а,в** и [-(винил)карбокси]полиэфирами Болторн-Н20, Н30 и Н40 **13г,д,е** путем замены ТГФ (20 °С) как в литературном способе на бензол при 60 °С (3 ч), что позволило повысить выходы целевых продуктов до 60-85 %. Наличие двойных связей C=C в полученных непредельных сложных эфирах Болторн **13а-е** дает возмож-

ность присоединять к ним фосфорные реагенты. Известно, что ненасыщенные соединения, содержащие электроноакцепторные группировки по соседству со связью С=С (акрилонитрил, акрилаты) образуют с О,О-диалкилдитиофосфорными кислотами продукты присоединения против правила Марковникова. При введении О,О-диалкилдитиофосфорных кислот **14а-в** во взаимодействие с [1-метил(винил)карбокси]полиэфирами Болторн-Н20 и Н40 **13а,в** и [(винил)карбокси]полиэфирами Болторн-Н20, Н30 и Н40 **13г,д,е** при 80 °С в бензоле в течение 2-6 ч впервые получены [1-метил-2-S-(О,О-диалкилдитиофосфато)этилкарбоси]полиэфиры Болторн-Н20 и Н40 **15а-в** и [2-S-(О,О-диалкилдитиофосфато)-этилкарбокси]полиэфиры Болторн-Н20, Н30 и Н40 **15г-л** с выходами до 77 % (реакция 8).



В спектрах ЯМР ^{31}P сигналы веществ **15г-л** находятся в области δ_{P} 88-94 м.д., что характерно для эфиров дитиофосфорных кислот. В спектре ЯМР ^1H [2-S-(О,О-дибутилдитиофосфато)этилкарбокси]полиэфиров Болторн-Н40 **15л** при δ 3.12 м.д. находится дублет триплетов ($^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц и $^3J_{\text{PH}}$ 17.9 Гц) метиленовых протонов у атома серы [фрагмент $\text{PSC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}$], что соответствует аддуктам, образованным против правила Марковникова.

Доступность полиэфиropолиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 и фосфорилирующих агентов, эффективность способов получения фосфорилированных полиэфиров выдвинули полученные продукты в разряд легкодоступных веществ. Это позволило выявить среди них вещества с практически полезными свойствами.

5.1. Биологическая активность фосфорилированных полиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40

Анализ компьютерных прогнозов биологической активности по программе PASS показал, что фосфорилированные полиэфиры Болторн могут проявлять потенциальную противоопухолевую активность и ингибировать активность ряда ферментов. Важным этапом, предшествующим введению биологически активных веществ в эксплуатацию, является исследование на генотоксичность и выявление мутагенных эффектов соединений. На генотоксичность были исследованы О,О-ди-*изо*-амилфосфато)полиэфиры Болторн-Н20 **11в**, (О,О-ди-*изо*-пропилфосфато)полиэфиры Болторн-Н20 **11а**, (О,О-ди-*изо*-бутилфосфато)полиэфиры Болторн-Н20 **11б** и (О,О-ди-*изо*-пропилфосфато)-полиэфиры Болторн-Н40 **11г**. Оценка мутагенности проведена в тесте Эймса на мутантном штамме *Salmonella typhimurium* TA 100 – his G46, rfa, uvr-, pkm 101,

bio. О мутагенных эффектах химических веществ можно говорить в том случае, если превышение числа колониеобразующих единиц в опыте над контролем составляет 2.5 раза и более. Из результатов теста Эймса, представленных на рис. 2, видно, что исследованные вещества **11в**, **11а**, **11б** и **11г** мутагенной активностью не обладают. Таким образом, (О,О-диалкилфосфато)полиэфиры Болторн-Н20, Н30 и Н40 являются генетически безопасными.

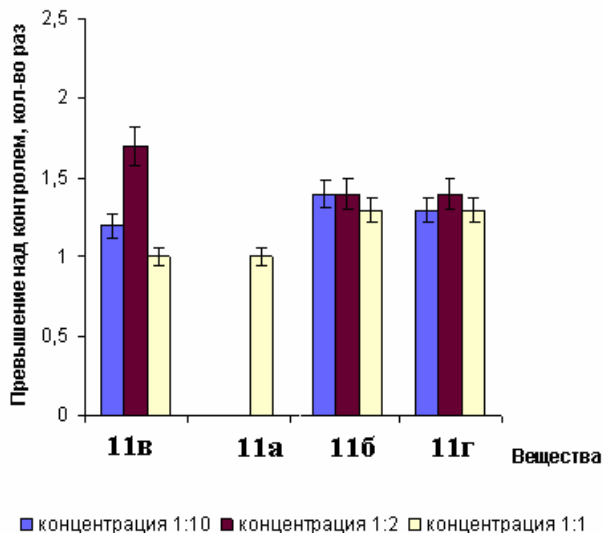


Рис. 2. Мутагенная активность (О,О-диалкилфосфато)полиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40 **11в**, **11а**, **11б** и **11г** по отношению к *Salmonella typhimurium* TA 100 в ДМСО.

О-полиэфи́ро(Болторн-Н20)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновые кислоты **3а**, 2-(О-1,3,2-диоксапирокатехинфосфоринано)полиэфиры Болторн-Н40 **9в**, О,О-ди-*изо*-бутилфосфатополиэфиры Болторн-Н20 **11б** и О,О-ди-*изо*-бутилфосфатополиэфиры Болторн-Н40 **11д** были испытаны на антимикробную активность методом лунок в концентрации 1 %. Исследование проводилось на культурах *Staphylococcus aureus* (штамм 209Р) и *Escherichia coli*. Установлено, что испытанные вещества **3а**, **9в**, **11б** и **11д** проявляют бактериостатическое действие в отношении золотистого стафилококка (штамм 209Р). Таким образом, проявление бактериостатических свойств фосфорилированных полиэфиров Болторн могут иметь значение при создании на их основе практически полезных продуктов.

5.2. Термическая стабильность фосфорилированных полиэфиров Болторн

При фосфорилировании полиэфи́рополиолов Болторн существенно уменьшается число НО-групп, что может привести к изменению термической стабильности, температур плавления и разложения. В связи с этим исследования термической стабильности О-полиэфи́ро(Болторн-Н30)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновых кислот **3б**, О-полиэфи́ро(Болторн-Н40)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновых кислот **3в**, О-полиэфи́ро(Болторн-Н20)-4-феноксифенилдитиофосфоновых кислот **3г**, О-полиэфи́ро(Болторн-Н40)-4-феноксифенилдитиофосфоновых кислот **3е**, 2-(О-1,3,2-диоксапирокатехинфосфоринано)полиэфиров Болторн-Н20 **9а** и 2-(О-1,3,2-диок-

сапирокатехинфосфоринано)полиэфиров Болторн-Н30 **9б** проведены методом синхронного термического анализа, который включает термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Установлено, что О-полиэфиро(Болторн-Н20)-4-феноксифенилдитиофосфоновые кислоты **3г** имеют экзотермический максимум на кривой ДСК при 322 °С. Потеря массы в 50 % соединения **3г** происходит при 324 °С. На термограмме О-полиэфиро(Болторн-Н40)-4-феноксифенилдитиофосфоновых кислот **3е** (рис. 3) при температуре в 327 °С находятся экзотермический максимум кривой ДСК и точка разложения на 50 %.

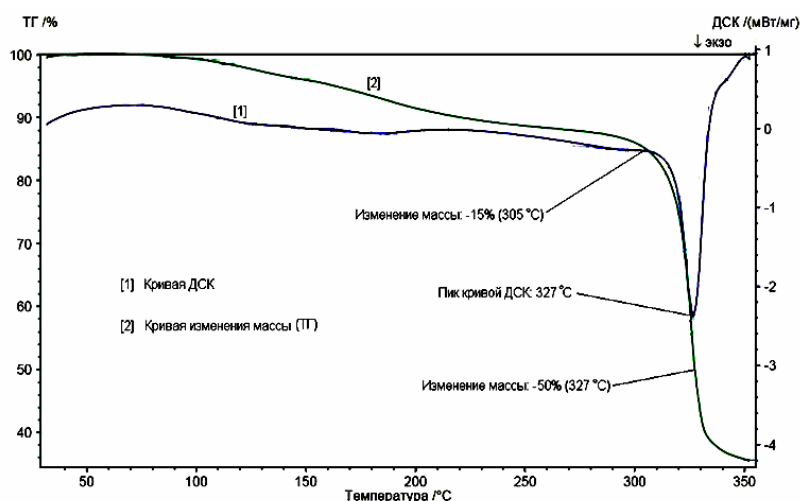


Рис. 3. Термограмма О-полиэфиро(Болторн-Н40)-4-феноксифенилдитиофосфоновых кислот **3е**.

Таким образом, установлена высокая термическая стабильность фосфорилированных полиэфиров Болторн, что открывает перспективы для использования их в качестве добавок в полимеры.

5.3. Влияние полиэфирополиолов Болторн и их фосфорилированных производных на пенообразование и реологию пенополиуретанов

Мы предположили, что фосфорилированные производные полиэфирополиолов Болторн могут оказывать влияние на реологические свойства пенополиуретанов, получаемых смешением компонентов K_A (вещества с несколькими гидроксильными группами: этиленгликоль, глицерин, бутандиол, триметилпропан, полиолы, простые и сложные полиэфиры с НО-группами) и K_B (изоцианаты, диизоцианаты и полиизоцианат) марки СКС-40. Для более полного растворения добавок фосфорилированных полиэфиров Болторн (в количестве 10 % от массы K_A) в компоненте K_A впервые применено ультразвуковое облучение. Установлено, что при добавлении 2-(О-1,3,2-диоксапирокатехинфосфоринано)полиэфиров Болторн-Н20 **9а** происходит почти двукратное увеличение плотности образца пенополиуретана (105-118 кг/м³) и небольшое возрастание твердости (до 28-29 на срезе и 52-55 на внешней поверхности в единицах твердости по Шору А) по сравнению с опытами в отсутствие добавок. Сходные результаты получены в случае 2-(О-1,3,2-диоксапирокатехинфосфоринано)поли-

эфиров Болторн-Н40 **9в** (возрастание плотности полимера до 121 кг/м³ и твердости до 43 и 48 единиц твердости по Шору А на срезе и внешней поверхности соответственно) и 2-(О-1,3,2-диоксафосфоринано)полиэфиров Болторн-Н40 **6в** (плотность 83-84 кг/м³ и твердость 27 и 49 единиц твердости по Шору А на срезе и внешней поверхности соответственно). Найдено, что добавки О-полиэфиرو(Болторн-Н20)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновых кислот **3а**, О-полиэфиرو(Болторн-Н40)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновых кислот **3в** и [2-S-(О,О-дибутилдитиофосфато)этилкарбоксы]полиэфиры Болторн-Н20 **15е** существенно ускоряют время старта и сокращают время подъема пены (до 15-18 и 44-47 с соответственно). Таким образом, циклические фосфорилированные полиэфиры Болторн-Н20 и Н40 повышают плотность и твердость пенополиуретанов, а тиофосфорилированные полиэфиры Болторн-Н20 и Н40 ускоряют их пенообразование.

5.4. Антиоксидантные свойства тиофосфорилированных полиэфиров Болторн Н20, Н30 и Н40

Известно, что дитиофосфорные кислоты и их производные обладают антиоксидантными свойствами и широко используются в качестве антиокислительных присадок к смазочным моторным маслам. В связи с этим установлена интегральная антиоксидантная емкость О-полиэфиرو(Болторн-Н20, Н30 и Н40)арилдитиофосфоновых кислот **3в-е** методом кулонометрического титрования электрогенерированным бромом. Найдено, что кислоты **3в-е** обладают высокой антиоксидантной емкостью (94-179 кКл/100 г), что объясняется присутствием большого числа серосодержащих функциональных групп, которые реагируют с бромом. Интегральная антиоксидантная емкость возрастает в последовательности 94, 121, 174 и 179 кКл/100 г с уменьшением степени полимеризации полиэфиров Болторн Н40, Н30 и Н20. Таким образом, дитиофосфоновые производные более низкомолекулярных полиэфиров Болторн-Н20 являются наиболее перспективными для создания на их основе антиоксидантных присадок.

5.5. Антикоррозионная активность тиофосфорилированных полиэфиров Болторн Н20, Н30 и Н40

Механизм действия ингибиторов коррозии железа и стальных изделий, в том числе нефтяных трубопроводов и нефтепромыслового оборудования, заключается в образовании защитной пленки на поверхности металлических деталей и нейтрализации кислот. В состав ряда ингибиторов коррозии стали входят дитиофосфаты металлов и аммония. В связи с этим можно ожидать, что синтезированные тиофосфорилированные полиэфиры Болторн-Н20, Н30 и Н40, обладающие большой поверхностью полиэфирной части, а также имеющие дитиофосфонатные и дитиофосфатные группы, способные к комплексообразованию с железом, могут проявлять антикоррозионную активность по отношению к стальным изделиям в условиях углекислотной коррозии. Неблагоприятные условия работы на нефтепромыслах были смоделированы в электрохимической

ячейке в водно-керосиновой среде с барботажем диоксида углерода. Установлено, что образцы О-полиэфиро(Болторн-Н20 и Н40)арилдитиофосфоновых кислот **3а,в,г**, аммониевых солей О-полиэфиро(Болторн-Н20)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновых кислот **4а**, [1-метил-2-S-(О,О-дибутилдитиофосфато)этилкарбоксии]полиэфиров Болторн-Н20 **15б** и [2-S-(О,О-диалкилдитиофосфато)этилкарбоксии]полиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40 **15г,д,з,к** проявляют защитный эффект при внесении ингибитора в стандартный раствор в различных концентрациях. Практически все испытанные соединения при дозе 10 мг/л проявляют высокую ингибирующую активность (94.3-99.2 %). Полиэфирные дитиофосфоновые кислоты **3а,в,г**, содержащие связи Р-S-Н, обладают наибольшими величинами ингибирующей активности (до 99.2 %) по сравнению с полиэфирными дитиофосфорными кислотами **15г,д,з,к**, с фрагментами Р-S-C. Существенно, что при снижении дозы препаратов до 2.5 мг/л ингибирующая активность остается практически на том же высоком уровне (95-98 %) (рис. 4).

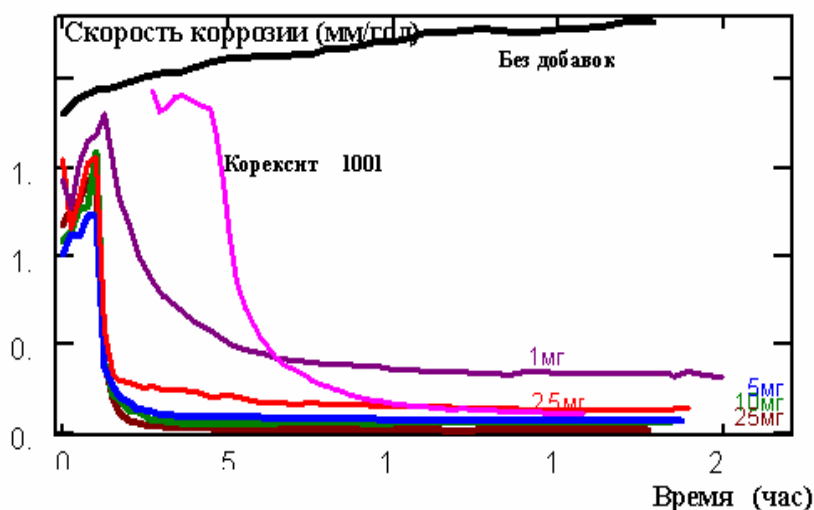


Рис. 4. Динамика изменения скорости коррозии стали под действием О-полиэфиро(Болторн-Н40)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновых кислот **3в** в зависимости от концентрации ингибитора.

Резкое снижение скорости коррозии стали в присутствии 10 мг/л соединений **3а, 4а, 3в, 3г, 15з, 15д, 15г** и **15к** происходит через 1.5-2.0 ч после внесения добавок. Этот результат существенно отличается от ингибирующего действия штатного ингибитора Корексита 1001. На рис. 4 приведена также кривая коррозии стали под действием Корексита 1001, из которой видно, что защитный эффект наступает спустя 5 ч после внесения ингибитора.

Таким образом, тиофосфорилированные полиэфиры Болторн-Н20, Н30 и Н40 позволяют получать защитный эффект при ингибировании углекислотной коррозии железа при существенно меньшей концентрации препаратов (2.5-10 мг/л) по сравнению с концентрациями 20-40 мг/л других товарных ингибиторов коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Реакции гиперразветвленных олигомерных полиэфирополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами включают внедрение мономерных фрагментов 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов по связям Н-О полиолов с образованием новых полиэфирных дитиофосфоновых кислот.

2. Реакции фосфорилирования полиэфирополиолов Болторн-Н20, Н30 и Н40 амидо-, хлорфосфитами и хлорфосфатами проходят с образованием неизвестных ранее полиэфиров с фрагментами $\text{C-O-P}^{(\text{III})}$ и $\text{C-O-P}^{(\text{IV})}=\text{O}$ и замедляются при увеличении координационного числа атома фосфора с трех до четырех. Применение ультразвукового облучения в реакциях с хлорфосфатами снижает температуру, сокращает время реакции и увеличивает выходы образующихся фосфатополиэфиров.

3. Реакции присоединения О,О-диалкилдитиофосфорных кислот по двойным углерод-углеродным связям акрилатных и метакрилатных производных полиэфиров Болторн-Н20, Н30 и Н40 приводят к образованию новых гиперразветвленных дитиофосфатов с фрагментом C-S-P(S)O_2 .

4. (О,О-Диалкилфосфато)полиэфиры Болторн-Н20, Н30 и Н40 являются генетически безопасными. Фосфорилированные полиэфиры Болторн-Н20 и Н40 проявляют бактериостатическую активность в отношении золотистого стафилококка.

5. Установлена высокая термическая стабильность фосфорилированных полиэфиров Болторн Н20, Н30 и Н40. В качестве реологических добавок фосфорилированные полиэфиры Болторн Н20, Н30 и Н40 повышают плотность и твердость пенополиуретанов и ускоряют их пенообразование.

6. О-Полиэфиро(Болторн-Н20, Н30 и Н40)арилдитиофосфоновые кислоты обладают высокой антиоксидантной емкостью. Тиофосфорилированные полиэфиры Болторн-Н20, Н30 и Н40 позволяют получать защитный эффект при ингибировании углекислотной коррозии железа в низких концентрациях.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ,

для размещения материалов кандидатских диссертаций:

1. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Сергеенко Г.Г., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Фосфорсодержащие гиперразветвленные структуры. I. Тиофосфорилирование гиперразветвленных полиолов 2,4-бис(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 12. С. 2060-2062.
2. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Мартыанов Е.М., Сергеенко Г.Г., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Фосфорсодержащие гиперразветвленные структуры. Фосфорилирование гиперразветвленных полиолов 2-(N,N-диэтиламидо)-1,3,2-диоксафосфоринаном // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 7. С. 1101-1103.
3. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Фосфорилирование полиэфирополиолов Болторн-Н20 и -Н40 пирокатехинхлорфосфитом // Журн. орг. химии. 2010. Т. 46. № 2. С. 302-303.

4. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Влияние ультразвукового облучения на реакции полиэфирополиолов Болторн-Н20 с диалкилхлорфосфатами Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 8. С. 1403-1404.
5. Заявка 2009140547 на патент РФ. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Ходырев Ю.П., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Композиции полиэфиров арилдитиофосфорных кислот и их аммониевые соли, обладающие антикоррозионной активностью, и способ их получения на основе полиэфирополиолов марки Болторн Н20.

Другие статьи по теме диссертации

6. Низамов И.С., Шамилов Р.Р., Василенко Г.И., Ямбушев Ф.Д. Фосфорилирование наноразмерных гиперразветвленных алифатических полиэфирополиолов. Вестник Татарского государственного гуманитарно-педагогического университета. 2008. № 2 (13). С. 30-33.

Тезисы докладов

7. Шамилов Р.Р., Низамов И.С., Мартьянов Е.М., Габдрахманов Д.Р., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Фосфорилирование гиперразветвленных полимеров ряда Boltorn Н 20. // VII Научн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского госун-та "Материалы и технологии XXI века": Тез. докл. Казань, 2007. С. 135.
8. Шамилов Р.Р., Мартьянов Е.М., Низамов И.С., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Гиперразветвленные олигомеры Boltorn Н20, Н30 и Н40 в реакциях фосфорилирования // VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века": Тез. докл. Казань, 2008. С. 85.
9. Шамилов Р.Р., Низамов И.С., Кутырев Г.А., Черкасов Р.А. Тиофосфорилирование этерифицированных непредельными карбоновыми кислотами производных полиэфирополиолов Болторн-Н30 и Н40 // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века": Тез. докл. Казань, 7-8 декабря 2009. С. 96.
10. Шамилов Р.Р., Василенко Г.Г., Ямбушев Ф.Д., Низамов И.С. Фоссфорилированные полиэферы Boltorn Н2О, Н30 и Н40 // Современная химия: интеграция науки, образования и экологии: Материалы Всероссийской научно-практ. конф., Казань, 11-12 декабря 2009. С. 49-50.
11. Nizamov I.S., Shamilov R.R., Martianov Ye.M., Kutyrev G.A., Cherkasov R.A. Phosphorylated derivatives of hyperbranched polyols // XV-th Intern. conf. on the chemistry of phosphorus compounds: Book of abstracts. – Saint-Petersburg, Russia, 2008. P. 192. (P-98).
12. Cherkasov R.A., Shamilov R.R., Martianov Ye.M., Nizamov I.S., Kutyrev G.A. Hyperbranched oligomeric aliphatic polyester polyols in phosphorylation reactions // International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry: Book of abstracts. – N. Novgorod, Russia, 2008. P17.

13. Cherkasov R.A., Gataulina A.R., Shamilov R.R., Nizamov I.S., Kutyrev G.A. Phosphorylation and thiophosphorylation of oligomeric polyesterpolyols of Boltorn H20, H30 and H40 // 18-th Intern. conf. on the chemistry of phosphorus compounds: Book of abstracts. Wroclaw, Poland, July 11-15th 2010. P. 183. (P3.09.96).